

D1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022796 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 213/06,
219/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09197

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2002 (16.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 45 228.4 13. September 2001 (13.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GBMH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITT, Bardo
[DE/DE]; Karlstrasse 15, 55120 Mainz (DE). KNEBEL,
Joachim [DE/DE]; Alsbacher Strasse 11, 64665 Als-
bach-Hähnlein (DE). CASPARI, Maik [DE/DE]; Im
Ritterbruch 35, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/022796 A1

(54) Title: SYNTHESIS OF ALKYLAMINOALKYL (METH)ACRYLATE BY TRANSESTERIFICATION

(54) Bezeichnung: SYNTHESE VON ALKYLAMINOALKYL (METH) ACRYLAT DURCH UMESTERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for transesterifying methyl methacrylate involving catalysis, particularly zirconium acetylacetonate catalysis. The obtained esters of formula (I) are characterized by having an extremely low content of cross-linking agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Umesterungsverfahren von Methylmethacrylat unter Zirkonacetylacetonat-Katalyse. Die erhaltenen Ester zeichnen sich durch äußerst geringe Vernetzergehalte aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Synthese von t-Butylaminoethylmethacrylat durch Umesterung von t-Butylaminoethanol mit Methacrylsäuremethylester (MMA). Die Umesterung ist an sich bekannt. JP 062717517 und JP 06256271 beschreiben die Umesterung von Methylmethacrylat mit t-Butylaminoethanol unter Katalyse von K_2CO_3 . Nachteilig hierbei ist die relativ lange Reaktionszeit (5 Stunden), und das Auftreten von Nebenprodukten (91 % Reinheit), so dass das Produkt durch Destillation gereinigt werden muss.

JP 62185059 und JP 62175448 beschreiben die Synthese von Diethylaminoethylmethacrylaten in Gegenwart von K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 . Die erzielte Reinheit ist zwar größer 95 %, die Reaktion dauert aber immer noch 5 Stunden.

JP 62242652 beschreibt die Verwendung von $KHCO_3$ als Katalysator. Hierbei ist nachteilig, dass die Reaktion ebenfalls 5 Stunden dauert und eine Destillation zur Reinigung des Rohprodukts erforderlich ist. Generell kann festgehalten werden, dass alkalische Katalysatoren vermehrt zu Doppelbindungsaddukten führen, insbesondere in Gegenwart von Aminen.

EP 298867 beschreibt die Katalyse mittels Titan(IV)-Alkoholat. Hierbei ist zu bemerken, dass auch mit dieser Methode eine Aufarbeitung mittels Destillation notwendig ist, um eine Reinheit > 98 % zu erhalten. Ti-Katalysatoren sind außerdem H_2O empfindlich, was einen größeren Aufwand bei der Reaktionsführung der Synthese verursacht.

EP 118 639 (Allied Colloids) beschreibt ein Umesterungsverfahren unter Katalyse von Metallalkoholaten der Metalle Ti, Al, Zr, Ca oder Mg.

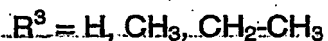
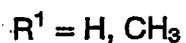
US-PS 2,138,763 beschreibt die Umesterung von Methylmethacrylat mit unterschiedlichen Aminoalkoholen in Gegenwart von Na-Methanolat.

Die Reaktion muss in Abwesenheit von Wasser und reaktiven Alkoholen durchgeführt werden. Die besten Ergebnisse werden mit Calcium oder Magnesium als Metallkomponente erreicht. Über das Nebenproduktspektrum werden keine Angaben gemacht.

Aufgabe

Es bestand die Aufgabe, ein weiteres Verfahren zur Umesterung von ungesättigten Carbonsäureestern zur Verfügung zu stellen. Der Katalysator sollte einfach herzustellen und gut abtrennbar sein.

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Umesterung von reaktiven Alkoholen mit Methylmethacrylat. Unter reaktiven Alkoholen werden Alkohole mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen verstanden, beispielsweise Hydroxygruppen, Aminogruppen, substituierte Aminogruppen, Thiolgruppen, Epoxygruppen.



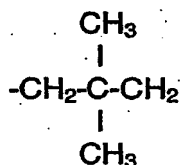
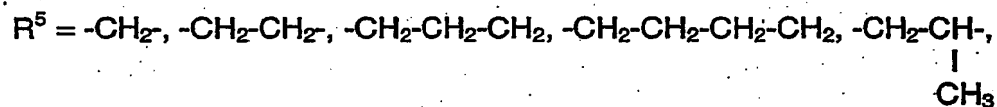
- Propyl, Isopropyl,

- Butyl, Isobutyl, t-Butyl



- Propyl, Isopropyl

- Butyl, Isobutyl, t-Butyl



Als Katalysator können neben Zirkonacetylacetonat auch andere 1,3-Diketonate des Zirkons, z. B. 1,3 Diphenylpropan-1,3-dion verwendet werden.

Tabelle

Vers. Nr.	Katalysator % bez. a. Ans.	Alkoholyse Dauer h	tBAEMA Rohester				
			MMA	GC : FI % tBAEMA			
			tBAE	tBAEMA	EGDMA	MtBMAA	
1 (Vergleich)	Diäctylzinnoxid 1,5	2,5	0,56	93,30	0,02	4,23	
2 (Vergleich)	Tetraisopropyltitanat	6	4,38	86,09	0,02	2,02	
3	Zirkon-acetyl- acetonat 2,0	2	1,22	97,38	0,01	0,08	
4	Zirkon-acetyl- acetonat 1,0	2	0,26	98,39	< 0,01	0,06	
5	Zirkon-acetyl- acetonat 0,5	2,5	1,26	97,43	< 0,01	0,07	
6	Zirkon-acetyl- acetonat 0,25	2,5	0,04	98,89	< 0,01	0,05	
7	Zirkon-acetyl- acetonat 0,10	4,25	0,41	98,41	< 0,01	0,06	

MMA = Methylmethacrylat

tBAE = tert.-Butylaminoethanol

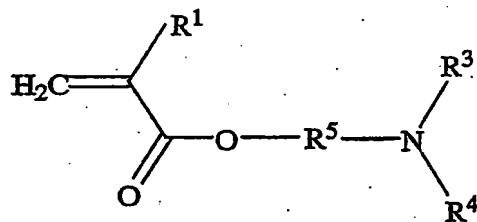
tBAEMA = tert.-Butylaminoethylmethacrylat

EGDMA = Ethylenglykoldimethacrylat

MtBMAA = N, N-(Methacryloyloxyethyl)-tert.-butylmethacrylamid

PATENTANSPRÜCHE

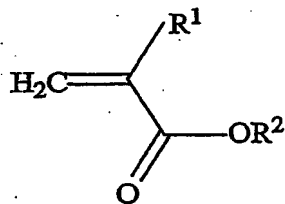
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



(I)

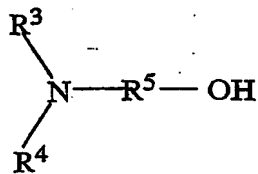
dadurch gekennzeichnet, dass

man Verbindungen der Formel II



(II)

mit Verbindungen der Formel III



(III)

in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, wobei gilt:

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Verbindung der Formel III t-Butylaminoethanol ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 02/09197

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 146 (C-0704), 20 March 1990 (1990-03-20) & JP 02 017155 A (TOAGOSEI CHEM IND CO LTD), 22 January 1990 (1990-01-22) abstract	1,3-5
A	—	2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 236 (C-0720), 18 May 1990 (1990-05-18) & JP 02 059546 A (TOAGOSEI CHEM IND CO LTD), 28 February 1990 (1990-02-28) abstract	1,3-5
A	—	2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 431 (C-0881), 5 November 1991 (1991-11-05) & JP 03 181449 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 7 August 1991 (1991-08-07) abstract	1,3-5
A	—	2
P,Y	EP 1 201 640 A (ATOFINA) 2 May 2002 (2002-05-02) examples 2,5	2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 02/09197

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C213/06 C07C219/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 747 675 A (ATOCHEM ELF SA) 24. Oktober 1997 (1997-10-24) das ganze Dokument	1, 3-5
Y	Beispiel 13	2
Y	EP 0 837 049 A (ROHM & HAAS) 22. April 1998 (1998-04-22) Spalte 2, Zeile 45; Ansprüche 3, 4	2
Y	EP 1 078 913 A (ROEHM GMBH) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Absatz '0029!; Anspruch 9	2
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. des Aktenzeichens

PCT/EP 02/09197

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2747675 A	24-10-1997	FR 2747675 A1	24-10-1997
EP 0837049 A	22-04-1998	AU 734075 B2	31-05-2001
		AU 3991297 A	23-04-1998
		BR 9705048 A	18-05-1999
		CA 2217420 A1	17-04-1998
		DE 69714373 D1	05-09-2002
		EP 0837049 A1	22-04-1998
		JP 10120626 A	12-05-1998
		US 5856611 A	05-01-1999
EP 1078913 A	28-02-2001	DE 19940622 C1	17-05-2001
		EP 1078913 A2	28-02-2001
		JP 2001089415 A	03-04-2001
JP 02017155 A	22-01-1990	KEINE	
JP 02059546 A	28-02-1990	KEINE	
JP 03181449 A	07-08-1991	JP 2702249 B2	21-01-1998
EP 1201640 A	02-05-2002	FR 2815631 A1	26-04-2002
		CN 1349972 A	22-05-2002
		EP 1201640 A1	02-05-2002
		JP 2002179619 A	26-06-2002
		US 2002123643 A1	05-09-2002